

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

[Generate Collection](#)

L6: Entry 53 of 53

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1971-04536S

DERWENT-WEEK: 200399

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stable crystalline structures in solid, - partially crystalline polyolefines

PRIORITY-DATA: 1969DE-1951632 (October 14, 1969), 1969DE-1935239 (July 11, 1969)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> DE 1935239 A			000	
<input type="checkbox"/> DE 1935239 B	February 12, 1976		000	

INT-CL (IPC): C08F 29/02; C08L 23/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1935239A

BASIC-ABSTRACT:

Stable, crystalline structures in solid, partially crystalline, polyolefines To produce the title materials, 0.01 to 10% w.r.t. weight of polyolefin, of aromatic carboxylic acid amides and/or N-substd. aromatic carboxylic acid imides, are used as nucleating agents, optionally in admixture with other known nucleating substances. The nucleating agent may be pyromellitic acid dianil, with particle size 5 to 20 mu. The nucleating agents give finely crystalline, homogeneous polyolefine compounds.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(6)

Int. Cl.:

C 08 f, 29/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/02

(10)

Offenlegungsschrift 1935 239

(11)

Aktenzeichen: P 19 35 239.7

(21)

Anmeldetag: 11. Juli 1969

(22)

Offenlegungstag: 14. Januar 1971

(45)

Ausstellungsriorität: —

(31)

Unionspriorität

(32)

Datum:

(33)

Land:

(34)

Aktenzeichen:

(24)

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen stabiler, feinkristalliner Gefüge
in festen partiell kristallinen Polyolefinen

(61)

Zusatz zu:

(52)

Ausscheidung aus:

(71)

Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

(72)

Vertreter:

(73)

Als Erfinder benannt:

Kleeberg, Dr. Wolfgang; Hellmann, Klaus; 8520 Erlangen;
Wiedenmann, Dr. Rudolf, 8500 Nürnberg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DR 1935 239

1935239

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Erlangen, 10. Juli 1969
Werner-von-Siemens-Str. 50

PLA 69/1114 Td/De

Verfahren zum Herstellen stabiler, feinkristalliner Gefüge
in festen partiell kristallinen Polyolefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen stabiler, feinkristalliner Gefüge in festen partiell kristallinen Polyolefinen.

Der Kristallinitätsgrad teilkristalliner Polyolefine ist keine Materialkonstante, sondern weitgehend eine Funktion der thermischen Vorbehandlung dieser Hochpolymerer.

Für viele Anwendungsbereiche in der Technik ist ein hoher Kristallinitätsgrad wünschenswert, da mit zunehmendem kristallinen Anteil wichtige mechanische und mechanisch-thermische Eigenschaften angehoben und die elektrische Festigkeit verbessert werden.

Weit mehr noch als der absolute Kristallinitätsgrad beeinflußt der übermolekulare Ordnungszustand im Polymeren dessen Materialeigenschaften. Beim Abkühlen teilkristalliner, geschmolzener Hochpolymerer bilden sich zunächst Kristallite, die sich zu Überstrukturen, sog. Sphärolithen, vereinigen. Die entstehenden Sphärolithe sind in sich keine einheitlichen Gebilde. Bei langsamer Abkühlung der Polymerschmelze erhält man, insbesondere bei linearen, d.h. wenig verzweigten Polyolefinen, große, gut ausgebildete Sphärolithe, während bei schneller Abkühlung kleine Sphärolithe mit unregelmäßiger Kristallstruktur entstehen. Die Bildung verschiedenartiger übermolekularer Strukturen in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung ist ein wichtiger Faktor, der die makroskopischen Polymereigenschaften weitgehend bestimmt.

Es ist bekannt, daß ein grobkristallines Gefüge spröder und gegen Spannungsrisbildung anfälliger als ein feinkristallines Material ist. Man ist deshalb in der Technik bemüht, durch geschickte

Steuerung der Abkühlung beim Herstellungsprozeß ein feinkristallines und homogenes Gefüge zu erhalten. Bei der Herstellung dünnwandiger Artikel (Wandstärke ≤ 1 mm) ist dieses Problem nicht so kritisch wie bei der Fertigung dickwandiger Formkörper, wo der gezielten Abkühlung durch das schlechte Wärmeleitvermögen teilkristalliner Hochpolymerer Grenzen gesetzt sind. So erhält man in diesen Formartikeln oder solchen mit größeren Wandstärkeunterschieden infolge der ungleichmäßigen Abkühlung über den Gesamtquerschnitt ein mehr oder minder uneinheitliches Gefüge und damit innere Spannungen und Schrumpflunker.

Solche oft nicht vermeidbaren Fehler und Inhomogenitäten wirken sich auch bei dielektrisch beanspruchten Formteilen äußerst negativ auf die elektrischen Eigenschaften des Polymeren aus. Mechanische und elektrische Eigenschaften sind demnach sehr stark von der Verarbeitungsgeschichte des Polymeren abhängig. Erwünscht ist deshalb ein Material mit stabilem, feinkristallinem Gefüge, das von der Verarbeitungsgeschichte weitgehend unabhängig ist.

Zwar ist es bekannt, Polypropylen und anderen Thermoplasten anorganische Stoffe wie Natriumsulfat, Calciumchlorid, Siliciumdioxid, Silikate, Aluminiumchlorid oder organische Salze wie Wismutsalicylat, Aluminiumsuccinat, Aluminium-p-tert.-butylbenzoat und Alkoxyaluminumbenzoate, aber auch spezielle Mono- oder Polycarbonsäuren zuzusetzen, um wünschenswerte Eigenschaften wie erhöhte Transparenz und Steifigkeit zu erhalten. Die erwähnten Verbindungen haben jedoch einige wesentliche Nachteile. So müssen sie in Form von sehr feinen Pulvern ($< 1\mu$) oder sogar in kolloidaler Verteilung angewandt werden, um die beabsichtigte Wirkung zu erzielen. Weiterhin ist festzustellen, daß einige der bisher bekannten Keimbildungsmittel gegenüber den einzelnen Polyolefinen ganz unterschiedlich wirksam sind. Der für kristallines Polypropylen bekannt gute Keimbildner p-tert.-Butylbenzoësäure zeigt z.B. in Poly-butene-1 keine Wirkung.

Tetrachlorphthalsäureanhydrid in kristallinem Polypropylen erhöht die Kristallisationsgeschwindigkeit der Polymerschmelze und führt zu einem feinkristallinen Gefüge. Pyromellithsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid zeigen dagegen nur geringe Wirkung.

Nachteilig ist ferner, daß einige der bekannten Keimbildungsmittel wichtige physikalische Eigenschaften der Polyolefine verschlechtern. Gerade Zusätze ionogenen Charakters oder solche mit hohem Dipolmoment wirken sich besonders negativ auf die elektrischen Eigenschaften aus. Mischungen aus Polyolefinen mit freien Carbonsäuren als Keimbildungsmittel lassen sich nur schwierig verarbeiten, da letztere die unangenehme Eigenschaft haben, korrodierend auf die Verarbeitungsmaschinen zu wirken.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß aromatische Carbonsäureimide und N-substituierte aromatische Carbonsäureimide diese Nachteile nicht zeigen und in partiell kristallinen Polyolefinen, bevorzugt in Hoch- und Niederdruckpolyäthylenen, teilkristallinen Polypropylenen und Polybuten-1, feinkristalline und von der Verarbeitungsgeschichte weniger abhängige Gefüge, bei gleichzeitig erhöhtem Kristallinitätsgrad erzeugen. Die erhaltenen feinkristallinen Gefüge sind thermisch stabil, d.h. es tritt auch bei hohen Einsatztemperaturen im mikrokristallinen Festkörper keine Gefügevergrößerung ein. Ein weiterer Vorteil der Verbindungen der Erfindung ist der, daß sie thermisch stabil und im Polymeren leicht dispergierbar sind. Ein weiterer Vorzug der N-substituierten aromatischen Carbonsäureimide ist, daß sie ein kleines elektrisches Moment aufweisen, also besonders vorteilhaft für Polyolefine sind, die in der Starkstrom- und Hochfrequenztechnik Verwendung finden. Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Erzeugung stabiler, feinkristalliner Gefüge in festen, kristallinen Polyolefinen durch Zugabe von Keimbildungsmitteln. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz 0,01 bis 10 % aromatische Carbonsäureimide und/oder N-substituierte aromatische Carbonsäureimide, bezogen auf das Polyolefingewicht, verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Imide bzw. N-substituierten Imide lassen sich ohne Schwierigkeit aus den entsprechenden aromatischen Di- bzw. Tetracarbonsäuren und Ammoniak bzw. aromatischen und aliphatischen Aminen herstellen. Geeignete Verbindungen sind z.B. Naphthalimid, Pyromellithsäuredianil, Perylentetracarbon-säuredianil, Naphthalanil und N-Anilino-phthalimid.

Besonders geeignet sind Verbindungen, die aus kernhalogenierten Di- bzw. Tetracarbonsäuren und Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen, vorzugsweise aber kernhalogenierten aromatischen Aminen darstellbar sind, also z.B. Tetrachlorphthalimid, N-(p-chlor)-phenylphthalimid, Tetrabromphthalanil, Tetrachlor-phthalanil, N-Tert.Butyl-phthalimid, N-n-butyl-tetrachlorphthal-imid, N,N'-Di-(p-chlor)phenyl-pyromellithsäuredi-imid, N-(p-chlor)-phenyl-tetrachlorphthalimid, N-(2,4-dichlor)-phenyl-phthalimid, N-(p-brom)phenyl-tetrachlorphthalimid, N-(p-chlor)-phenyl-phthal-imid.

Wirksam sind auch Verbindungen gemäß der Erfindung, in denen die aromatische Carbonsäure- und Aminkomponente Alkyl- und/oder Arylsubstituenten enthalten, Substanzen also wie z.B. N-Phenyl-tetraphenyl-phthalimid, N-p-tolyltetrachlorphthalimid, N-(p-chlor)-phenyl-tetraphenylphthalimid. Die erfindungsgemäßen Substanzen wirken in partiell kristallinen Polyolefinen als Keimbildungsmittel, die zur Bildung sehr vieler und sehr kleiner Sphärolithe führen. Der Rekristallisationsbeginn geschmolzener, mit den erfindungsgemäßen Substanzen nukleierter Polyolefine liegt bei höheren Temperaturen und der Rekristallisationsprozeß verläuft schneller und führt zu einer gleichmäßigeren und feineren Kristallstruktur als ohne Zugabe dieser Keimbildungsmittel.

Dabei ist es nicht notwendig, diese Substanzen auf Teilchengröße $\leq 1 \mu$ zu bringen. Vorteilhaft lassen sie sich bei Partikelgrößen von 1-100 μ , bevorzugt 5 - 20 μ einsetzen. Der besondere Vorzug dieser Substanzen liegt darin, daß sie bereits bei sehr niedri-

1935239

5

PLA 69/1114

gen Konzentrationen stark wirksam sind. Um die erwünschte keimbildende Wirkung zu erreichen, sind 0,1 bis 10 %, bevorzugt jedoch 0,1 - 1 % bezogen auf das Polyolefin ausreichend.

Die Keimbildungsmittel können gemäß der Erfindung im Gemisch untereinander und auch mit anderen bekannten keimbildenden Substanzen eingesetzt werden.

Geeignet sind kristalline Olefin-, Homo- und Mischpolymerivate von Olefinpolymeren, vorzugsweise Hoch- und Niederdruckpolyäthylen (Dichte 0,91-0,98), partiell kristallines Polypropylen und Polybuten-1.

Die erfindungsgemäß verwendeten aromatischen Carbonsäureimide und substituierten Carbonsäureimide sind bei Raumtemperatur fest und können in das Polyolefin durch irgendeines der üblichen Verfahren eingearbeitet werden, z.B. indem das Keimbildungsmittel als Pulver in einem Fluidmischer mit dem Polymeren trocken vermengt oder auch in einer geeigneten Flüssigkeit gelöst bzw. dispergiert dem Polyolefin zugesetzt und die Mischung dann in einem Extruder verarbeitet wird. Ebenso üblich ist das Verfahren, von dem Keimbildungsmittel z.B. in einem Banbury-Mischer, in einem Extruder oder auf der Walze ein Konzentrat in dem Polymeren herzustellen, um dieses dann bei der Verarbeitung dem reinen Polymeren zuzusetzen. Die gemäß der Erfindung verwendeten Verbindungen können auch direkt der Polymerschmelze zugegeben und in diese eingemischt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen partiell kristallinen Polyolefine mit stabilem feinkristallinem Gefüge, die insbesondere als Formmassen eingesetzt werden können, können weiterhin noch übliche Zusätze wie Alterungsstabilisatoren, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, hochschmelzende Wachse, Farbstoffe oder Pigmente enthalten.

Besonders vorteilhaft sind bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens flüssige indifferente Zusätze mit einem Siedepunkt \geq der Verarbeitungstemperatur des Polyolefins wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie bein-

flussen die mikrokristalline Strukturausbildung nicht, verzögern aber die Kristallisationsgeschwindigkeit des nukleierten Materials etwas. Dadurch kann sich das kristalline Gefüge des extrudierten oder spritzgegossenen Körpers über ein etwas größeres Temperaturintervall ausbilden, wodurch die Entstehung von inneren Spannungen weitgehend vermieden wird.

Die aus handelsüblichen isotaktischen Polypropylen und den Keimbildungsmitteln gemäß der Erfindung bei verschiedenen Form- und Massetemperaturen hergestellten Spritzgußkörper zeigen nicht nur einen höheren Kristallinitätsgrad (Röntgenstrukturkristallinität) bzw. eine damit gleichlaufend höhere Dichte (Schwebedichte), sondern auch ein gleichmäßiges, feines und vor allem gegenüber Verarbeitungsbedingungen weitgehend stabiles Gefüge. Durch die gleichzeitig mit den Keimbildungsmitteln in den Formmassen wirkte höhere Kristallisationstemperatur, verbunden mit einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt sich ein entscheidender Vorteil bei der Verarbeitung, z.B. beim Spritzguß, da die Zykluszeit verkürzt und damit der Ausstoß in kürzerer Zeit erfolgen kann.

Polymere hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Keimbildner weisen gegenüber den unter Verwendung der bekannten Keimbildner hergestellten Polymeren nicht nur ein stabiles, mikrokristallines Gefüge bei erhöhtem Kristallinitätsgrad auf, sondern auch verbesserte mechanische und - bei dielektrisch beanspruchten Formkörpern - auch verbesserte elektrische Eigenschaften auf. Aufgrund der gleichmäßigeren Kristallisation und der feinen Mikrostruktur verläuft die Volumschrumpfung beim Abkühlvorgang wesentlich einheitlicher, wodurch Schrumpflunker weitgehend vermieden werden.

Die Kristallisationstemperatur und die Kristallisationsgeschwindigkeit wurden mit einem Heiztischmikroskop unter polarisiertem Licht bestimmt. Dazu wurde eine zu einer Folie verpreßte Probe des Polymeren auf dem Heiztisch auf 200°C erhitzt und dann um

$4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt. Die Temperatur, bei der die ersten Sphärolithe sichtbar werden, wurde als Rekristallisationstemperatur festgehalten, während die Temperatur, bei der sich das Gefüge optisch nicht mehr verändert, als Kristallisationsende bezeichnet wurde. Die Differenz beider Temperaturen (Δt) ist ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Kneter wurden zu einem bei 180°C plastifizierten, handelsüblichen, isotaktischen Polypropylen (Schmelzindex i₅ ca. 6) jeweils 0,5 % nachstehend aufgeföhrter Keimbildner gegeben und zu homogenen Mischungen verarbeitet. Von den Mischungen wurde jeweils eine Probe zu einer Folie verpreßt und am Heiztisch eines Polarisationsmikroskops, wie oben beschrieben, untersucht. In Tabelle I sind die aus verschiedenen Mischungen erhaltenen Δt -Werte, die ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeiten darstellen, zusammengefaßt.

Tabelle I

Isotakt. Polypropylen + Keimbildner (je 0,5 %)	Δt -Wert $^{\circ}\text{C}$
Kontrollmaterial (ohne Zusatz)	14,0
+ Tetraphenylphthalanil	5,0
+ Pyromellithsäuredianil	6,5
+ N,N'-Di-(p-chlor)-phenyl-pyromellithsäurediimid	6,0
+ Perylentetracarbonsäuredianil	7,5
+ Naphthalanil	7,5
+ N-Cetyl-tetrachlorphthalimid	8,0
+ N-(p-chlor)-phenyl-tetrachlorphthalimid	8,0
+ Tetrachlorphthalimid	8,0
+ N-Anilino-tetrachlorphthalimid	9,0
+ Tetrachlorphthalanil	10,0

1935239

PLA 69/1114

Beispiel 2

In einem Kneter wurden zu einem bei 160°C plastifizierten, handelsüblichen, isotaktischen Polybuten-(1) (Schmelzindex i_5 0,5) jeweils 0,5 % nachstehend aufgeführte Keimbildner gegeben und zu homogenen Mischungen verarbeitet. Von den Mischungen wurde jeweils eine Probe zu einer Folie verpreßt und am Heiztisch eines Polarisationsmikroskopes, wie oben beschrieben, untersucht. In Tabelle II sind die aus verschiedenen Mischungen erhaltenen Δt -Werte, die ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeiten darstellen, zusammengefaßt.

Tabelle II

isotakt. Polybuten-(1) + Keimbildner (je 0,5 %)	Δt -Wert °C
Kontrollmaterial (ohne Zusatz)	14,5
+ Pyromellithsäuredianil	5,0
+ Tetrachlorphthalanil	5,0
+ N-p-Chlorphenyltetrachlorphthalimid	8,0
+ N-Cetyl-tetrachlorphthalimid	10,0
+ Naphthalanil	10,0

Beispiel 3:

Eine auf einem Extruder hergestellte Mischung aus handelsüblichem isotaktischen Polypropylen (Schmelzindex 1₅ ca. 6) und 0,5 % (bezogen auf das Polymere) Pyromellithsäuredianil wurde auf einer Spritzgußmaschine zu Normkleinstäben (4x6x50 mm) bei verschiedenen Zylinder- und Formtemperaturen verspritzt.

Die Spritzkörper wurden in kleine Würfel von ca. 1 mm Kantenlänge zerteilt und die Schwebedichte (Isopropanol/Diäthylenglykol) bestimmt. Tabelle II zeigt verschiedene Testwerte. Sie zeigt nicht nur die aufgrund des höheren Kristallinitätsgrades der mit Pyromellithsäuredianil als Keimbildner versehenen Spritzgußkörper höheren Dichtewerte, sondern auch, daß die Dichteschwankungen des nukleierten Materials nicht mehr so groß sind wie die des Kontrollmaterials, was zweifelsfrei auf ein stabileres Gefüge hinweist.

Tabelle III

Dichtewerte von Spritzgußkörpern aus Polypropylen (A) und Polypropylen mit 0,5 % Pyromellithsäuredianil (B)

Spritzgußkörper		A g/cm ³	B g/cm ³
Zylinder-temp. °C	Form-temp. °C		
210	30	0,9029	0,9054
230	30	0,9018	0,9047
250	30	0,9025	0,9047
270	30	0,9034	0,9050
210	70	0,9033	0,9059
230	70	0,9037	0,9054
250	70	0,9035	0,9056
270	70	0,9014	0,9051

40

Beispiel 4:

In einem Kneter wurden zu einem bei 180 °C plastifizierten, handelsüblichen, isotaktischem Polypropylen (Schmelzindex (i_5) ca. 6) jeweils 0,5 % nachstehend aufgeführte Keimbildner gegeben und zu homogenen Mischungen verarbeitet.

Von den Mischungen wurde jeweils eine Probe bei 200 °C (unter N₂-Atmosphäre) zwischen zwei Objektgläsern zu sehr dünnen Scheibchen ($d \approx 100 \mu$) mit einem Durchmesser von ca. 10 mm gepreßt. Von diesen Proben wurde nach einem röntgenographischen Verfahren die relative Kristallinität bestimmt. Dazu wurden von jedem Präparat drei Diffraktometer-Aufnahmen mit CuK_α-Strahlung (35 kV, 18 mA) unter Verwendung eines Ar-Geigerzählrohres als Detektor im Winkelbereich $2\theta = 7$ bis 31° stets in Richtung zu größeren Streuwinkeln hergestellt. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte planimetrisch. Die relative Kristallinität X wird als Verhältnis der Fläche der kristallinen Reflexe zur Gesamtfläche der amorphen und kristallinen Streuung im vermessenen Winkelbereich festgelegt.

$$X = \frac{P_k}{P_k + P_a}$$

Jede Aufnahme wurde mehrfach ausgewertet und aus allen Meßwerten für jedes Präparat der Mittelwert genommen, der als Maß für die in der folgenden Tabelle IV. angegebene relative Kristallinität dient.

Tabelle IV.

isotaktisches Polypropylen + Keimbildner (0,5 %)	relative Röntgen- kristallinität
Kontrollmaterial (ohne Zusatz)	0,56
+ Pyromellithsäuredianil	0,64
+ Tetrachlorphthalanil	0,62
+ Naphthalanil	0,65

6 Patentansprüche
0 Figuren

Patentansprüche

- 1) Verfahren zum Herstellen stabiler, feinkristalliner Gefüge in festen partiell kristallinen Polyolefinen durch Zugeben von Keimbildungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 10 % aromatische Carbonsäureimide und/oder N-substituierte aromatische Carbonsäureimide, bezogen auf das Polyolefingewicht, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen bekannten keimbildenden Substanzen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 1 % eines Keimbildungsmittels, bezogen auf das Polyolefingewicht, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Keimbildungsmittel eine Teilchengröße von 5 bis 20 μ haben.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Keimbildungsmittel Pyromellithsäuredianil verwendet wird.
5. Ausführungsform des Verfahrens nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verarbeitende Gemisch mit einem Zusatz, dessen Siedepunkt \geq als die Verarbeitstemperatur des Polyolefins ist, versetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiger Zusatz ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff verwendet wird.